

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. März 2009 (12.03.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/030405 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/00 (2006.01) B01D 65/02 (2006.01)
C11D 3/39 (2006.01) B08B 3/08 (2006.01)
C11D 3/48 (2006.01) B08B 9/02 (2006.01)
B01D 41/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/006995

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. August 2008 (27.08.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 041 991.2
5. September 2007 (05.09.2007) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: FÜLLING, Rainer [DE/DE]; Westen 44,
42855 Remscheid (DE).

(74) Anwalt: LEIFERT & STEFFAN; Postfach 10 40 09,
40031 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TL, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING SUBSTRATES BY MEANS OF OXIDATION AGENTS AND REDUCTION AGENTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON SUBSTRATEN DURCH OXIDATIONSMITTEL UND REDUKTIONSMITTEL

(57) Abstract: The present invention relates to a method for the purification of substrates, characterized in that the purification is carried out by at least one oxidation agent, selected from the group consisting of permanganate and ferrate (VI), and subsequently by a reduction agent. Organic residue, such as legionella or extracellular polymer substances (EPS) can be removed from surfaces of filtration or classification devices and from transport and storage devices utilizing said method. The use of oxidation agents further relates to the oxidation of extracellular polymer substances (EPS).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung durch mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Permanganat und Ferrat (VI), und anschließend durch ein Reduktionsmittel erfolgt. Durch dieses Verfahren können organische Rückstände wie Legionellen oder extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) von Oberflächen von Filtrier- oder Klassifizierungsvorrichtungen sowie Transport- und Lagerungsvorrichtungen entfernt werden. Des weiteren betrifft die Verwendung von Oxidationsmitteln zur Oxidation von extrazellulären polymeren Substanzen (EPS).



WO 2009/030405 A1

Verfahren zur Reinigung von Substraten durch Oxidationsmittel und Reduktionsmittel

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Substraten durch Permanganat und Ferrat (VI) als Oxidationsmittel und anschließend durch Reduktionsmittel. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Oxidationsmitteln zur Oxidation von
10 extrazellulären polymeren Substanzen (EPS).

Hartschichten bilden für viele Organismen einen natürlichen Lebensraum. Die organischen Ablagerungen dieser Organismen werden als "Biofilm" oder "Biofouling" bezeichnet. Die verschiedenen, auf
15 Biofouling-Basis beruhenden Beläge bzw. Agglomerationen bringen erhebliche Nachteile im technischen Bereich. Die Ablagerungen führen dazu, dass die Leistungsfähigkeit von Lagerungs-, Filtrier-, Klassier- und Transportvorrichtungen erheblich beeinträchtigt werden. Durch die Verengung von Rohrquerschnitten beispielsweise wird der Durchfluss
20 behindert. Ebenso sind Schädigungen durch Erosion oder Korrosion möglich. Erhöhter Wartungs- und Betriebsaufwand sind die Folge. Die mit Biofouling zusammengehaltenen Beläge in Trinkwasser-Rohrleitungen sind als Ausgangspunkt der Legionellenverkeimung gefürchtet und beeinflussen zudem den Wärmeübergang und die
25 Fließgeschwindigkeit. Auch können Biofouling-Beläge auf Mess- und Steuerungsinstrumenten die Funktionsfähigkeit der Systeme beeinflussen.

Zu den wesentlichen Stoffgruppen der organischen Ablagerungen
30 zählen die EPS (Raszka, A.; Chorvatova, M.; Wanner, J. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 2006, 34, 411-424). Dabei handelt es sich um Stoffe, die von Mikroorganismen ausgeschieden werden. Die EPS bestehen aus Biopolymeren. Durch die Adsorption von Wasser bilden sich Hydrogele, wodurch sich eine schleimartige Matrix bildet. Damit

wird dem Biofilm eine stabile Form gegeben. EPS bestehen aus hochmolekularen Substanzen, die Polysaccharide, Proteoglykane, Proteine, Glykoproteine, Lipide und Nukleinsäuren enthalten können. Die sehr dünne, glitschige Biofouling-Schleimschicht beträgt oft nur 15
5 µm oder weniger, beispielsweise < 0,3 µm, und kann auch in mehreren Schichten übereinander strukturiert sein.

Auf Grund der oben beschriebenen Nachteile ist die Entfernung von Ablagerungen wünschenswert. Allerdings hat sich herausgestellt, dass
10 eine Chlorierung oder andere übliche chemische Behandlung, z. B. durch Aldehyde, beispielsweise Formaldehyd, sowie Antibiotika das Biofouling – wenn überhaupt – nicht oder nur ungenügend beeinflusst (WO02/064718A1).

15 Zur Entfernung des Biofoulings sind diverse Verfahren beschrieben.

In der WO03/092919A1 wird ein Verfahren zur simultanen Reinigung und Desinfektion von Industriewasser-Systemen beschrieben. Dazu werden Alkalichlorite und –chlorate mit Säuren im Industriewasser gelöst
20 und für 72 h zirkulierend durch das System gepumpt. Dabei wird Chlordioxid freigesetzt.

Die Veröffentlichung WO2007/019249A1 beschreibt eine Zusammensetzung, die bei alkalischem pH-Wert einen aktiven
25 Sauerstoff-Donor wie Wasserstoffperoxid oder Peressigsäure enthält. Damit soll sich Biofouling von allen Oberflächen, die mit Wasser in Kontakt sind, entfernen lassen. Zu einer vollständigen Entfernung des Biofouling ist jedoch weder Wasserstoffperoxid bei pH 12 noch das bei Raumtemperatur besser wirksame Natriumhypochlorit in der Lage (S.
30 Strugholtz et. al. Effektivität verschiedener Chemikalien zur Entfernung der Foulingmatrix von Membranen aus der Trinkwasseraufbereitung, 6. Aachener Tagung Siedlungswasserwirtschaft und Verfahrenstechnik, Erftverband Bergheim, Beitrag W 11 2006).

In der US03132052A1 werden Nitrosylschwefelsäure- und -anhydrid-Zusammensetzungen offenbart, die organische Fouling-Ablagerungen entfernen.

5 Zur Prävention der Biofouling-Bildung werden in der WO03/011347A1 Mischungen aus stabilisierter Bromlösung eingesetzt, die neben einer Bromverbindung und einem Stabilisator ein Oxidationsmittel wie Permanganat enthalten. Chlor, hypochlorige Säure und deren Salze sind jedoch bevorzugt. Die Patentschrift US6287473B1 offenbart ätzende
10 oxidierende Bromzusammensetzungen zur Kontrolle des Biofouling in Industrierwasser-Systemen. Dazu werden Bromchlorid, ein Halogenstabilisator sowie ein Erdalkalimetallhydroxid in Lösung eingesetzt.

15 Die US6183646 beschreibt eine Entsalzungsanlage, in der eine Osmosemembran eingesetzt wird. Weiterhin wird ein Verfahren zur Prävention von Biofouling beansprucht. Zur Unterbindung des Wachstums von biologischen Organismen werden Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Chlor oder Ozon eingesetzt.

20

In der Patentschrift US6380182B1 wird eine Zusammensetzung beschrieben, in der Sulfaminsäure oder deren Salze eingesetzt werden, um Biofouling in wässrigen Systemen zu kontrollieren.

25 Ebenso werden organische Verbindungen zur Entfernung bzw. Prävention von Biofouling beschrieben. So wird in der US5128051A ortho-Phthalaldehyd offenbart.

In der WO02/064718A1 wird ein Reinigungsmittel beansprucht, das
30 Lebensmittel-Konservierungsstoffe und nicht-toxische, insbesondere organische Säuren enthält.

In der US4816061A wird eine Methode offengelegt, bei der Alkylthioalkylamin-Derivate bei alkalischem pH-Wert und einer hohen Wasserhärte eingesetzt werden.

- 5 Weiterhin wird in der US5670055A ein Verfahren zur Dispergierung von Biofilmen, die durch Bakterien oder andere Mikroorganismen verursacht worden sind, durch lineare Alkylbenzolsulfonate beschrieben.

- 10 In der US4966716A werden Mischungen aus organischen Ammoniumhydrohalogenen und Brom beansprucht, um Biofouling in wässrigen Kreislaufsystemen zu kontrollieren.

- Eine weitere Methode zur dauerhaften Entfernung des Biofouling in Kreislaufsystemen offenbart US4297224. Ein Brom-Chlor-Hydantoin-Derivat wird dem Kreislauf permanent zugesetzt, um das Biofouling zu unterbinden.
- 15

- Durch die in der US5128045A genannten Methode werden Eisen- und Manganionen stabilisiert und gleichzeitig Biofouling verhindert. Dazu wird eine Mischung aus einem ungesättigten, wasserlöslichen Ethylen-Polymer, ggf. mit Phosphonaten, einer Mono-Carbonsäure, einer ungesättigten Sulfonsäure, Methylenbis(thiocyanat) und 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol verwendet.
- 20

- 25 In der EP0397184A1 wird ein Prozess zur Unterbindung von Wachstum und Reproduktion von Mikroorganismen in Umkehr-Osmosemembranen durch Zusatz von Chloramin offenbart.

- Der Stand der Technik befasst sich mit Biofouling-Kontaminationen, die sich im Groben in drei Stufen unterteilen lassen.
- 30

Zunächst werden Verfahren beschrieben, die gelöste Rückstände, überwiegend in Wasser, beseitigen. Dazu werden Reinigungsmittel

eingesetzt, die diese Rückstände zu entfernen im Stande sind. Das Vermögen, anhaftende Substanzen zu lösen, besitzen sie jedoch nicht.

5 Weiterhin werden Verfahren offenbart, die eine Prävention oder Kontrolle des Biofouling ermöglichen. Dies bedeutet, dass die Bildung der Ablagerungen, beispielsweise durch permanente Zugabe in das System, vermieden wird, gebildete Ablagerungen selbst jedoch nicht lösen.

10 Schließlich zeigen einige Verfahren die Möglichkeit auf, Biofouling-Ablagerungen zu entfernen. Dabei werden zum Teil starke Säuren eingesetzt, die Korrosion begünstigen. Darüber hinaus wird der Einsatz komplexer Mehrkomponentensysteme aufgezeigt. Diese Systeme sind für den Anwender zum Teil schwierig herzustellen und zu handhaben.
15 Die Systeme enthalten zudem schwer entfernbare organische Zusätze oder aggressive und gesundheitsschädliche Brom- und Chlorverbindungen, die zu organischen, halogenhaltigen Substanzen reagieren können. Ein Einsatz in Trinkwasseranlagen etwa ist damit auszuschließen.

20 Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues, einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Reinigung von Substraten anzugeben, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist und auf Grund geringer toxischer Wirkung auch in Trinkwassersystemen eingesetzt
25 werden kann.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Verfahren, in dem Permanganat und/oder Ferrat (VI) als Oxidationsmittel und anschließend ein oder mehrere Reduktionsmittel eingesetzt werden,
30 gelöst werden kann. Es war weiterhin überraschend, dass die Reinigung mit Permanganat und/oder Ferrat (VI) insbesondere in alkalischem Medium zu hervorragenden Ergebnissen führt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Reinigung von Substraten der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Reinigung durch mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

5 Permanganat und Ferrat (VI), und anschließend durch ein Reduktionsmittel erfolgt. Vorzugsweise wird als Oxidationsmittel Permanganat eingesetzt.

Das Verfahren wird im Folgenden als erfindungsgemäßes Verfahren

10 bezeichnet.

Das Verfahren wird zur Reinigung von Substraten eingesetzt. Vorzugsweise ist das Substrat an dessen Oberfläche verunreinigt. Unter dem Begriff "Oberfläche" ist jede Art von Oberfläche zu verstehen,

15 insbesondere umfasst der Begriff neben makroskopischen Oberflächen auch mikroskopische Oberflächen wie Porenoberflächen, wie sie beispielsweise in Filtern und Membranen vorkommen.

Die Substrate sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe,

20 bestehend aus Filtriervorrichtungen, Klassiervorrichtungen, Transportvorrichtungen und Lagerungsvorrichtungen für Fluide.

Die Filtriervorrichtungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Filtern und Membranen. Filtriervorrichtungen können

25 auch Vorrichtungen sein, die zur Dialyse von Blut eingesetzt werden.

Die Klassiervorrichtungen sind Vorrichtungen, die für Klassierverfahren eingesetzt werden. Dies beinhaltet Verfahren wie Siebklassieren, Stromklassieren mit dem Trennmedium Luft, Stromklassieren mit dem

30 Trennmedium Wasser, und Gleichfälligkeitsklassieren.

Die Transportvorrichtungen sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rohren, Rohrleitungen, Pipelines, Schläuchen,

Kapillaren und Pumpen. Transportvorrichtungen können auch Vorrichtungen sein, die zur Dialyse von Blut eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigenden Substrate
5 können mit anorganischem oder organischem Material kontaminiert sein.
Vorzugsweise werden durch das Verfahren Substrate gereinigt, die mit
organischem Material, besonders bevorzugt Mikroorganismen,
insbesondere Bakterien, vor allem Legionellen, kontaminiert sind.
Vorzugsweise ist das organische Material ausgewählt aus der Gruppe,
10 bestehend aus den Aggregaten, Bestandteilen, Ausscheidungen und
Abbauprodukten der Mikroorganismen, besonders bevorzugt (EPS).
Vorzugsweise besteht das organische Material aus den Ausscheidungen
und Abbauprodukten der Mikroorganismen.

15 Weiterhin können durch das erfindungsgemäße Verfahren Substrate, die
mit Mikrobenfilmen oder Algen kontaminiert sind, gereinigt werden.

Das Oxidationsmittel besteht vorzugsweise aus Salzen, die sich
vollständig in Wasser lösen. Bevorzugt werden Alkalisalze, besonders
20 bevorzugt Kalium- oder Natriumsalze, ganz besonders bevorzugt
Kaliumsalze eingesetzt. Weiterhin können beispielsweise Calciumsalze
eingesetzt werden.

Das Oxidationsmittel liegt vorzugsweise gelöst vor. Bevorzugt liegt das
25 Oxidationsmittel in Wasser gelöst vor. Besonders bevorzugt ist das
Wasser ganz oder teilweise enthärtet, ganz besonders bevorzugt
deionisiert. Ganz besonders bevorzugt ist die Lösung des gelösten
Oxidationsmittels alkalisch. Insbesondere liegt der pH-Wert der Lösung
in einem Bereich von 9 bis 14, besonders bevorzugt 11 – 14, ganz
30 besonders bevorzugt 12 – 14.

Zur Herstellung einer Lösung mit Oxidationsmittel wird die Lösung
vorzugsweise zunächst alkalisch eingestellt, und danach das
Oxidationsmittel der Lösung zugegeben.

Das gelöste Oxidationsmittel hat in der Lösung vorzugsweise einen Massenanteil von 0,002 bis 10 Massen-%. Bevorzugt liegt der Massenanteil bei 0,01 bis 1 Massen-% und besonders bevorzugt bei 0,01 bis 0,1 Massen-%.

In dem Verfahren werden vorzugsweise keine weiteren Oxidationsmittel eingesetzt. Sind weitere Oxidationsmittel vorhanden, so stellt deren massenprozentualer Anteil bezogen auf den Gesamtoxidationsmittelgehalt vorzugsweise höchstens 20 Massen-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Massen-% und ganz besonders bevorzugt höchstens 5 Massen-% dar.

Das Reduktionsmittel wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus schwefliger Säure, deren Salzen, wie z. B. Hydrogensulfit und Sulfit, dischwefliger Säure, deren Salzen, Hydrazin und Hydroxylamin. Bevorzugt sind die Alkalisalze der schwefligen Säure. Besonders bevorzugt als Reduktionsmittel sind Hydrogensulfit und Disulfit, das auch zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden kann.

Dem Fachmann ist bekannt, dass Hydrogensulfit und Disulfit, gelöst in Wasser, ein Gleichgewicht bilden.

Das Reduktionsmittel liegt vorzugsweise gelöst vor. Bevorzugt liegt das Reduktionsmittel in Wasser gelöst vor. Besonders bevorzugt ist das Wasser ganz oder teilweise enthärtet oder deionisiert.

Der Gehalt an Reduktionsmitteln liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,01 bis 10 g/L. Bevorzugt ist ein Bereich von 0,1 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,5 bis 2 g/L.

Das Reduktionsmittel kann mit einem Metallsalzkomplexbildner und/oder Chelatbildner vermischt sein. Vorzugsweise ist der Metallsalzkomplexbildner Oxalsäure oder Zitronensäure, ein Salz der

Säuren oder ein Gemisch davon. Besonders bevorzugt ist der Metallsalzkomplexbildner das Salz einer Oxalsäure. Ganz besonders bevorzugt ist das Salz der Oxalsäure vollständig löslich in wässrigen Lösungen. Insbesondere ist das Salz der Oxalsäure ein Alkalisalz.

5

Das Reduktionsmittel kann mit einer Säure vermischt sein. Die Säure kann jede beliebige Säure sein. Vorzugsweise wird eine Säure verwendet, die das Substrat nicht angreift. Als Säure besonders bevorzugt ist Salpetersäure.

10

Der Gehalt an Metallsalzkomplexbildern beträgt vorzugsweise 0,01 bis 10 g/L. Bevorzugt liegt der Gehalt bei 0,1 bis 4 g/L, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 g/L.

15

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Ablagerung auf dem Substrat von einem Medium umgeben. Vorzugsweise ist das Medium eine Flüssigkeit.

20

Vor oder gleichzeitig mit der Zugabe des Oxidationsmittels kann das Substrat von alkalischem, neutralem oder saurem Medium umgeben sein. Vorzugsweise ist das Medium alkalisch. Der pH-Wert liegt bevorzugt in einem Bereich von 9 bis 14, besonders bevorzugt von 11 bis 14 und ganz besonders bevorzugt von 12 bis 14.

25

Zur Heraufsetzung des pH-Werts können handelsübliche Laugen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt.

30

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Oxidationsmittel ein Reduktionsmittel zugegeben wird. Vorzugsweise ist der pH-Wert vor Zugabe des Reduktionsmittels in einem Bereich von 7 – 9.

Die Reinigung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann statisch oder dynamisch erfolgen. Statisch bedeutet dabei, dass die Oxidations- und Reduktionsmittel mit den Ablagerungen im ruhenden Zustand zur Reaktion gebracht werden. Ein statisches Verfahren kann den Ausbau
5 der kontaminierten Substrate aus einer Anlage bedeuten. Weiterhin ist damit das Einlegen der kontaminierten Substrate in Tauchbädern umfasst.

Dynamisch erfolgt das erfindungsgemäße Verfahren, wenn die
10 erfindungsgemäßen Reinigungsmittel durch gerichtete Kräfte auf die Ablagerungen einwirken. Dies umfasst Verfahren, bei denen die Reinigungsmittel die Substrate durchströmen. Dies kann schubweise oder kontinuierlich erfolgen. Es umfasst ferner die Möglichkeit, die Reinigungsmittel in einem Kreislaufsystem mit den Ablagerungen zur
15 Reaktion zu bringen.

Zwischen der Zugabe des Oxidationsmittels und des Reduktionsmittels kann ein oder mehrere Verfahrensschritt(e) zur Spülung des Systems eingebaut werden. Dazu kann Wasser durch das zu reinigende System
20 hindurchgeleitet werden. Ein weiterer Spülschritt kann oder mehrere weitere Spülschritte können nach der Zugabe des Reduktionsmittels erfolgen. Vorzugsweise wird bei dem Spülschritt oder den Spülschritten zwischen der Behandlung mit Oxidationsmittel und Reduktionsmittel ganz oder teilweise enthärtetes Wasser, besonders bevorzugt
25 deionisiertes Wasser eingesetzt. Auch in dem oder den gegebenenfalls erfolgenden abschließenden Spülschritt(en) wird vorzugsweise ganz oder teilweise enthärtetes Wasser, besonders bevorzugt deionisiertes Wasser eingesetzt.

30 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reinigung durch gleiche oder verschiedene Oxidationsmittel einfach oder mehrfach erfolgen. Bei mehrfacher Reinigung können zwischen der jeweiligen Zugabe des Oxidationsmittels ein oder mehrere Spülschritte erfolgen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reinigung durch gleiche oder verschiedene Reduktionsmittel einfach oder mehrfach erfolgen. Bei mehrfacher Reinigung können zwischen der jeweiligen Zugabe des Reduktionsmittels ein oder mehrere Spülschritte erfolgen.

5

Das zu reinigende Substrat kann beispielsweise eine mit EPS kontaminierte Membran, die in einer Rohrleitung eingebaut ist, sein. Die eingebaute Membran kann über eine weitere Rohrleitung überbrückbar sein. An dieser Überbrückung kann eine Pumpe angebracht sein.

10

Während des normalen Betriebs kann die weitere, überbrückende Rohrleitung verschlossen sein, so dass Wasser durch die Membran fließt. Zur Reinigung kann der Zu- und Ablauf verschlossen sein, so dass sich die Membran mit der Überbrückung in einem Kreislaufsystem befindet. In diesem Kreislaufsystem kann das erfindungsgemäße

15 Verfahren zur Reinigung ausgeführt werden. Die an der Reinigung beteiligten Stoffe können in das Kreislaufsystem gegeben und durch die Membran gepumpt werden. Die Stoffe können so nach der Reinigung aufgefangen werden und gelangen nicht in das System des normalen Betriebs.

20

Das Verfahren kann beispielsweise so ausgeführt werden:

- 21 1. Absperrung der Zu- und Abläufe vor bzw. hinter der Membran
2. Zugabe von Natronlauge, bis im Kreislaufsystem ein pH-Wert von 12 erreicht ist
- 25 3. Zugabe von Kaliumpermanganat-Lösung
4. bei einem bestimmten Zufuhrdruck, z. B. 1 bar, wird die Permanganat-Lösung für 30 min im Kreislauf durch die Membran gepumpt
5. Zulauf von Wasser, bis ein neutraler bis moderat alkalischer pH-Wert (7-9) erreicht ist
- 30 6. Zugabe von Natriumdisulfit
7. Pumpen wie bei Punkt 4
8. Spülen des Kreislaufsystems, bis neutraler pH erreicht ist

Im erfindungsgemäßen Verfahren können andere Reinigungs- und Desinfektionsmittel zugesetzt sein, die vorzugsweise in den Spülschritten und/oder dem Reduktionsmittel zugesetzt werden. Bevorzugt können Korrosionsschutzmittel, Biozide, Netzmittel und

5 Tenside zugesetzt sein.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Oxidationsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Permanganat und Ferrat (VI), zur Oxidation von extrazellulären

10 polymeren Substanzen. Vorzugsweise wird nach der Oxidation ein Reduktionsmittel eingesetzt. Die Verwendung ist bevorzugt für EPS, die an Substraten haften. Besonders bevorzugt ist die Verwendung bei Oberflächen von Substraten von Filtrier- oder Klassiervorrichtungen sowie Transport- und Lagerungsvorrichtungen für Fluide.

Beispiele

Allgemein

Zum Test der Reinigungswirkung wurde eine Versuchsanlage mit
5 Edelstahlronden für Flachmembranen eingesetzt. Die Membran ist eine
Polyethersulfonmembran (19,5 cm Durchmesser; Firma Membrana,
Wuppertal. Das Wasser einer biologischen Versuchskläranlage wurde
über Membranfiltration aufkonzentriert und das mit EPS angereicherte
Wasser als EPS-Konzentrat zur Erzeugung von Membranbelägen
10 eingesetzt.

Anschließend wurde mit den angegebenen Reinigungsmitteln im cross-
flow-Verfahren 0,5 h – 1,0 h gereinigt. Alle Versuche wurden bei 1 bar
Zufuhrdruck durchgeführt.

Die Reinigungsmittel werden, wenn nicht anders angegeben, in einem
15 Volumen von 500 mL eingesetzt.

In dem Schritt Spülen wird das Reinigungsmittel mit jeweils 3 L
entsalztem Wasser entfernt (in der folgenden Tabelle mit "+"
gekennzeichnet), und anschließend die Anlage mit entsalztem Wasser im
20 Kreislauf betrieben und die Permeabilität bestimmt.

Herstellung der Lösungen

Permanganat alkalisch (erfindungsgemäß)

25 5 mL Natronlauge 45 % werden in 450 mL deionisiertem Wasser gelöst
10 mL KMnO_4 1 % werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

Permanganat sauer (erfindungsgemäß)

10 mL KMnO_4 1 %

30 5 mL Salpetersäure 10 %
werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

Ferrat (VI) (erfindungsgemäß)

a) Synthese des Ferrats (VI):

nach: Jander, Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, S. 395, Hirzel-Verlag Stuttgart, 1969.

10 g Eisenpulver und 20 g Kaliumnitrat (durch Schmelzen entwässert und fein pulverisiert) werden innig vermischt und ca. 1 cm hoch auf ein
5 Eisenblech geschichtet. An einer Stelle gibt man ca. 1 g eines Gemisches der beiden Komponenten im Verhältnis 1. Beim Erhitzen des Eisenbleches durch einen untergestellten Bunsenbrenner (an der Stelle mit dem 1:1-Gemisch muss besonders stark erhitzt werden) tritt Zündung ein, und unter Entweichen eines weißen Nebels schreitet die
10 Reaktion durch die gesamte Masse fort.

b) Herstellung der Lösung

13 g erstarrte Schmelze wird gemahlen und mit 1 L Wasser versetzt, filtriert (Papierfilter) und 300 mL des Filtrats sofort dem Wasser
15 zugesetzt. Der pH-Wert beträgt 10-11.

Oxalsäure/Salpetersäure (erfindungsgemäß)

1 g Oxalsäure
5 mL Salpetersäure 10 %
20 werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

Disulfit (erfindungsgemäß)

2 g Natriumdisulfit
werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

25

Disulfit/Oxalsäure (erfindungsgemäß)

1 g Natriumdisulfit
1 g Oxalsäure
werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

30

Hypochlorit 1 (nicht erfindungsgemäß)

1 mL Natriumhypochlorit-Lösung 12 %, käuflich erworben
wird auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

Hypochlorit 2 (nicht erfindungsgemäß)

2 mL Natriumhypochlorit-Lösung 12 %, käuflich erworben
werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

5 Hypochlorit 3 (nicht erfindungsgemäß)

2 mL Natriumhypochlorit-Lösung 12 %, käuflich erworben
5 mL NaOH 40 %
werden auf 500 mL deionisiertes Wasser aufgefüllt

Reinigungsversuche

Versuche zur Entfernung von Belägen auf Membranen

- Versuche 1 bis 3 sind erfindungsgemäß, Versuch 4 ist Vergleichsbeispiel. Die Reinigungsmittel werden, wenn nicht anders angegeben, in einem Volumen von 500 mL eingesetzt.

Versuch	1	2	3	4
Permeabilität in $L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ vor EPS-Konzentrat-Zugabe	980	980	980	980
rel. Permeabilität %	100 \pm 2	100 \pm 2	100 \pm 2	100
EPS-Konzentrat in L	0,2	0,2	0,2	0,2
Einwirkzeit in min	30	30	30	30
Spülen	+	+	+	+
rel. Permeabilität %	10	8	11	13
Reinigungsmittel 1	Permanganat alkalisch	Permanganat sauer	Ferrat VI	Hypochlorit 1
Einwirkzeit min:	30	30	30	30
Spülen	+	+	+	-
rel. Permeabilität %	29	8	27	14
Reinigungsmittel 2	Hydrogen-sulfit	Hydrogen-sulfit	Disulfit/ Oxalsäure	Hypochlorit 2
Einwirkzeit min	30	30	30	60
Spülen	+	+	+	+
rel. Permeabilität %	100 \pm 2	12	77	23
Reinigungsmittel 3		Hydrogen-sulfit	Oxalsäure/ Salpetersäure	Hypochlorit 3
Einwirkzeit in min		30	30	30
Spülen		+	+	+
rel. Permeabilität %		92 \pm 2	107 \pm 2	49

In Versuch 4 wurde anschließend die Membran mit der Reinigungsprozedur 1 gereinigt. Die relative Permeabilität betrug dann

Durch das EPS-Konzentrat wird die relative Permeabilität der Membran in den vier Versuchen von anfangs 100 % auf 8 bis 13 % herab gesetzt. Im Versuch 1 wirkt eine alkalische Permanganat-Lösung auf das EPS für 30 min ein. Nach dem Spülschritt erhöht sich die Permeabilität auf 29 %.

- 5 Anschließend wird die Disulfit-Lösung für 30 min auf die Membran gegeben. Nach einem erneuten Spülschritt wird eine Permeabilität von 100 % ermittelt, die der anfänglichen Permeabilität vor der EPS-Zugabe entspricht.

- 10 Im zweiten Versuch wird statt der alkalischen eine saure Permanganat-Lösung eingesetzt. Nach 30 min Einwirken und Spülen ist die Permeabilität bei unverändert 8 %. Durch zweimaliges 30-minütiges Einwirken der Disulfit-Lösung mit einem zwischengeschalteten Spülschritt erhöht sich die Permeabilität auf 92 %.

- 15 In Versuch 3 wird als Reinigungsmittel Ferrat (VI) verwendet. Nach der Einwirkzeit erhöht sich die Permeabilität von 11 auf 27 %. Durch zweimaligen Einsatz einer Disulfit/Oxalsäure-Lösung wird die ursprüngliche Permeabilität (Messwert 107 %) wieder hergestellt.

- 20 Im Vergleichsbeispiel wird das EPS einer Hypochlorit-Lösung ausgesetzt. Nach 30 min Einwirken beträgt die Permeabilität nahezu unverändert 14 %. Mit einer doppelt konzentrierten Lösung sowie doppelter Zeit (60 min) erhöht sich die Permeabilität auf 23 %. Durch alkalische Hypochlorit-Lösung kann dieser Wert auf 49 % erhöht werden. Wird an dieser Membran nun das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren nach Versuch 1 ausgeführt, kann eine vollständige
25 Permeabilität herbeigeführt werden.

- In den voran genannten Beispielen 1 bis 3 erweisen sich die erfindungsgemäßen Verfahren als wirksame Methode zur Reinigung einer mit EPS kontaminierten Membran. Wird ein Verfahren eingesetzt,
30 dass dem Stand der Technik entspricht, kann die ursprüngliche Permeabilität nicht wiederhergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung durch mindestens ein Oxidationsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Permanganat und Ferrat(VI), und anschließend durch ein Reduktionsmittel erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat an dessen Oberflächen verunreinigt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten um Oberflächen von Filtrier- oder Klassiervorrichtungen sowie Transport- und Lagerungsvorrichtungen für Fluide handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Filtriervorrichtungen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Filtern und Membranen.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Transportvorrichtungen ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Rohren, Rohrleitungen, Pipelines, Schläuchen, Kapillaren und Pumpen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit organischem Material kontaminiert ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Material ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Mikroorganismen, deren Aggregaten, Bestandteilen, Ausscheidungen und Abbauprodukten.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroorganismen Bakterien sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Bakterien um Legionellen handelt.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Aggregaten, Bestandteilen, Ausscheidungen und

Abbauprodukten um extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) handelt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel gelöst vorliegt.
- 5 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung des Oxidationsmittels alkalisch ist.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der pH in einem Bereich von 9 bis 14 liegt.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus schwefliger Säure, deren Salzen, dischwefliger Säure, deren Salzen, Hydrazin und Hydroxylamin.
- 15 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel Hydrogensulfit und/oder Disulfit ist.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel gelöst vorliegt.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Reduktionsmittel mit einem Metallsalzkomplexbildner vermischt ist.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallsalzkomplexbildner ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Oxalsäure, Zitronensäure, einem Salz der Oxalsäure und einem Salz der Zitronensäure.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat vor oder gleichzeitig mit der Zugabe des Oxidationsmittels von alkalischem Medium umgeben ist.
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium einen pH von 12 oder mehr hat.
21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass nach Zugabe des Oxidationsmittels der

pH des Mediums auf einen Bereich von 7 – 9 gebracht und anschließend das Reduktionsmittel zugegeben wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das zwischen der Zugabe des Oxidationsmittels und der Zugabe des Reduktionsmittels eine Spülung vorgenommen wird oder mehrere Spülungen vorgenommen werden.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Zugabe des Reduktionsmittels eine Spülung vorgenommen wird oder mehrere Spülungen vorgenommen werden.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung durch gleiche oder verschiedene Oxidationsmittel einfach oder mehrfach erfolgen kann.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass bei mehrfacher Reinigung zwischen der jeweiligen Zugabe des Oxidationsmittels ein Spülschritt oder mehrere Spülschritte erfolgen.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigung durch gleiche oder verschiedene Reduktionsmittel einfach oder mehrfach erfolgen kann.
27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass bei mehrfacher Reinigung zwischen der jeweiligen Zugabe des Reduktionsmittels ein Spülschritt oder mehrere Spülschritte erfolgen.
28. Verwendung von Oxidationsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Permanganat und Ferrat (VI), zur Oxidation von extrazellulären polymeren Substanzen.
29. Verwendung nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Oxidation ein Reduktionsmittel eingesetzt wird.

30. Verwendung nach Anspruch 28 oder 29, dadurch gekennzeichnet, dass die extrazellulären polymeren Substanzen an Substraten haftet.
- 5 31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Substraten um Oberflächen von Filtrier- oder Klassiervorrichtungen sowie Transport- und Lagerungsvorrichtungen für Fluide handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2008/006995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/00 C11D3/39 C11D3/48 B01D41/00 B01D65/02 B08B3/08 B08B9/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C11D B01D B08B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 83 232 B (ENZINGER UNION WERKE AG) 15 June 1960 (1960-06-15) column 1	1-4, 6-8, 10, 12-14, 19-31
X	US 4 425 380 A (NUZZI FRANCIS J [US] ET AL) 10 January 1984 (1984-01-10) claims; examples	1-3, 11-16
X	US 2003/146169 A1 (CIAMPI LEE EDWARD [US] ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraph [0184]; claims	28, 30, 31
X	US 2003/132160 A1 (KHUDENKO BORIS M [US]) 17 July 2003 (2003-07-17) claims 1-6 -/-	1, 6, 7, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or prior art "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
10 Dezember 2008		17/12/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5518 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-2046		Authorized officer Pfannenstein, Heide

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/006995

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/064718 A (ARCONIA GMBH [CH]) 22 August 2002 (2002-08-22) page 4 - page 6; claims; examples -----	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/006995

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1083232	B	15-06-1960	NONE
US 4425380	A	10-01-1984	AU 1966883 A 24-05-1984 CH 662692 A5 15-10-1987 DE 3341431 A1 24-05-1984 DE 3379153 D1 09-03-1989 EP 0109920 A2 30-05-1984 FR 2536623 A1 25-05-1984 GB 2134140 A 08-08-1984 IL 70040 A 31-08-1988 JP 1520713 C 29-09-1989 JP 59104197 A 15-06-1984 JP 63066079 B 19-12-1988 ZA 8307099 A 28-11-1984
US 2003146169	A1	07-08-2003	NONE
US 2003132160	A1	17-07-2003	NONE
WO 02064718	A	22-08-2002	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006995

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C11D3/00 C11D3/39 C11D3/48 B01D41/00 B01D65/02
B08B3/08 B08B9/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationsystem und Klassifikationszyklen)

C11D B01D B08B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 83 232 B (ENZINGER UNION WERKE AG) 15. Juni 1960 (1960-06-15) Spalte 1	1-4, 6-8, 10, 12-14, 19-31
X	US 4 425 380 A (NUZZI FRANCIS J [US] ET AL) 10. Januar 1984 (1984-01-10) Ansprüche; Beispiele	1-3, 11-16
X	US 2003/146169 A1 (CIAMPI LEE EDWARD [US] ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) Absatz [0184]; Ansprüche	28, 30, 31
X	US 2003/132160 A1 (KHUDENKO BORIS M [US]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) Ansprüche 1-6	1, 6, 7, 11
-/-		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

F Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

G Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausübung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem entsprechenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. Dezember 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.O. Box 1618 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Pfannenstern, Heide

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2008/006995

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 02/064718 A (ARCONIA GMBH [CH]) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 4 - Seite 6; Ansprüche; Beispiele</p>	1-31

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/006995

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1083232	B	15-06-1960	KEINE	
US 4425380	A	10-01-1984	AU 1966883 A	24-05-1984
			CH 662692 A5	15-10-1987
			DE 3341431 A1	24-05-1984
			DE 3379153 D1	09-03-1989
			EP 0109920 A2	30-05-1984
			FR 2536623 A1	25-05-1984
			GB 2134140 A	08-08-1984
			IL 70040 A	31-08-1988
			JP 1520713 C	29-09-1989
			JP 59104197 A	15-06-1984
			JP 63066079 B	19-12-1988
			ZA 8307099 A	28-11-1984
US 2003146169	A1	07-08-2003	KEINE	
US 2003132160	A1	17-07-2003	KEINE	
WO 02064718	A	22-08-2002	KEINE	